

32628P.

A28-E14.

ESPEFA....R01.

ESPE FABRIK PHARMAZEUTISCHER.

=DT-1745810-Q...

C08g-33/08 C03g-49/00 (02-01-70).. (clg 29-05-63
DT as E24917).

Transparent rubbery elastomers.. G1-.

Are obtained by cross-linking, est. with electroreg-
atively substd. aryl sulphonic acid methyl esters, an
essentially linear ethylene imine cpd. having an ave. mol
wt. of at least 1000, an ethylene imine equivalent of at
least 500 and a max. viscosity of 30000 poise/70 C.
Pref. the ethylene imine contains functional gps. substd.
by ethylene imine gps. at the ends of the chains, and
has an ave. mol. wt. of 1000-20000, esp. 3000-10000,
a suitable ethylene imine cpd. being a linear polyester,
polyether or polythioether of mol. wt. 1000-20000, ob-
tained e.g. by acrylating polyesters or polyethers with
olefinic carboxylic acids and then adding ethylene imine
to the product. (29.5.63 as E.24917.)

BEST AVAILABLE COPY



Deutsche Kl.: 39 b5, 33/08
39 b5, 49/00

Offenlegungsschrift 1745 810

Aktenzeichen: P 17 45 810.5 (E 24917)

Anmeldetag: 29. Mai 1963

Offenlegungstag: 2. Januar 1970

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: —

Land: —

Aktenzeichen: —

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung kautschukartiger Elastomerer auf der Basis von Äthyleniminverbindungen

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: ESPE Fabrik pharmazeutischer Präparate GmbH, 8031 Seefeld

Vertreter: —

Als Erfinder benannt: Schmitt, Dr. Werner; Purrmann, Dr. Robert; 8130 Starnberg;
Jochum, Dr. Peter, 8031 Hechendorf;
Zahler, Dr. Wolf Dieter, 8013 Haar

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 10. 9. 1968
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1745810

DEUTSCHES PATENTAMT

1A-25 598

1745810

B e s c h r e i b u n g
zu der Patentanmeldung

ESPE Fabrik pharmazeutischer Präparate, GmbH.
Seefeld/Obb.
betreffend

Verfahren zur Herstellung kautschukartiger Elastomerer
auf der Basis von Äthyleniminverbindungen.

Die Herstellung kautschukähnlicher Produkte erfolgt im allgemeinen durch Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren olefinischen Doppelbindungen. Eine andere Art von Polykondensationsprodukten mit kautschukähnlichen Eigenschaften sind die als Thioplaste bekannten Reaktionsprodukte wässriger Lösungen von Alkylthioisulfiden mit aliphatischen Dihalogeniden. Bekannt sind ferner die nach zahlreichen Kondensationsverfahren erhältlichen Silikonkautschuke. Durch Polyaddition können hochmolekulare kautschukartige Verbindungen mit einer breiten Variationsfähigkeit hinsichtlich der Ausgangsstoffe hergestellt werden. Typische Vertreter hierfür sind die Polyurethane, z.B. das Umsetzungsprodukt eines Polyesters aus Adipinsäure und Äthylenglykol mit einem Diisocyanat, das anschliessend vernetzt worden ist.

909881/1579

BAD ORIGINAL

Die bekannten synthetischen Kautschuke weisen jedoch den Nachteil auf, dass sie entweder nach verhältnismässig komplizierten Verfahren hergestellt werden müssen oder dass sie, wie die Silikonkautschuktypen, teuer sind und zumindest ohne Füllmittel schlechte mechanische Eigenschaften besitzen. Die Thioplaste weisen vor der Vernetzung einen unangenehmen Geruch auf, der zum Teil auch nach der Vulkanisation noch erhalten blieb. Die Polyurethane sind nur begrenzt lagerfähig, da sie noch Isocyanat enthalten. Ausserdem sind sie physiologisch nicht unbedenklich. Bei der Verarbeitung muss mit grösster Sorgfalt unter Wasserausschluss gearbeitet werden. Sofern durch Verwendung sogenannter verkappeter Diisocyanate diese Nachteile vermindert werden, sind bei der Verarbeitung recht hohe Temperaturen erforderlich.

Bezüglich besonderer Eigenschaften und typischer Verwendungsmöglichkeiten dieser bekannten Kautschukmassen kann auf Ullmanns "Encyclopädie der technischen Chemie", 3. Auflage, Band 9, Seiten 346 bis 350, verwiesen werden. Auch die Herstellung von Überzügen und Formkörpern auf der Grundlage von Polymerisationsprodukten von Äthylenimin bzw. dessen Derivaten ist bekannt (vergl. z.B. die DBP 836 353 und 919 265). Schliesslich wurde auch in der DAS 1 020 790 ein Verfahren zur Herstellung vernetzter Polyesterharze beschrieben, bei dem Äthylenimin an bestimmte ungesättigte Polyester angelagert wird. Man erhält hierbei aber Substanzen mit

- 3 -

einem verhältnismässig niedrigen Äthyleniminäquivalent, welche in ziemlich harte Produkte übergeführt werden können. Unter Äthyleniminäquivalent wird die Menge der betreffenden Substanz in g verstanden, die 1 Mol Äthylenimino-Gruppen enthält.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, dass polymere Substanzen, welche verhältnismässig wenig Äthyleniminogruppen enthalten, bei denen also die reaktionsfähigen Gruppen in einer verhältnismässig starken Verdünnung vorliegen, sich zu durchsichtigen kautschukartigen Produkten mit bleibender Elastizität polymerisieren lassen, deren Eigenschaften sich zahlreichen technischen Anwendungsmöglichkeiten in einfacher Weise anpassen lassen. Erstaunlich ist, dass die Polymerisation von im folgenden näher definierten Äthyleniminderivaten, die nach einem Kationenmechanismus verläuft und daher bekanntlich gegen störende Einflüsse recht anfällig sein sollte, überhaupt möglich ist. Überraschend ist ferner, dass die Polymerisation, die zu einer Vernetzung der Moleküle führt und in weiten Grenzen gesteuert werden kann, falls erwünscht, in sehr kurzer Zeit und bei verhältnismässig tiefen Temperaturen ablaufen kann. Bei den in der Literatur beschriebenen vernetzten Äthyleniminderivaten handelt es sich stets um harte bis spröde Substanzen, von denen im allgemeinen ihre hohe mechanische Festigkeit, also z.B. ihre grosse Härte, als besonders wünschenswert hervorgehoben wurde.

Demgegenüber besteht das Verfahren zur Herstellung kautschukartiger Elastomerer auf der Basis von Äthyleniminderivaten

bindungen durch Vernetzung erfindungsgemäss darin, dass man als Äthyleniminverbindung eine im wesentlichen lineare Verbindung vom durchschnittlichen Mindest-Molegewicht 1000, einem Mindest-Äthyleniminäquivalent von 500 sowie einer Höchstviskosität von 30 000 P/70° C verwendet. Die Vernetzung kann je nach Wahl des Ausgangsmaterials in praktisch jeder gewünschten Zeit und innerhalb eines weiten Temperaturbereiches, z.B. zwischen 0 und 100° C, mit Hilfe der für niedermolekulare Äthyleniminverbindungen üblichen Vernetzer erfolgen.

Massgebend für die Viskosität des Ausgangsmaterials ist die Poisszahl der tatsächlich verwendeten Substanz, bzw. Substanzlösung, in der, wie weiter unten erläutert, schon vor dem eigentlichen erfindungsgemässen Vernetzungsschritt einige wenige Verzweigungsstellen vorliegen können. Ein bevorzugter Bereich der Viskosität liegt bei etwa 1 bis 30 000 P/25° C, insbesondere bei etwa 10 bis 10 000 P/25° C.

Als Ausgangsmaterial eignen sich nicht nur Äthyleniminverbindungen mit endständigen Äthyleniminogruppen an einem linearen zweiwertigen Makromolekül, sondern ganz allgemein Polymere, die Äthyleniminegruppen im Rahmen der oben gegebenen Definition in irgendwelchen Stellungen das im wesentlichen linear aufgebauten Moleküls tragen. Die Polymeren können insbesondere an den Kettenenden irgendwelche Gruppen tragen, die ihrerseits durch Äthyleniminreste substituiert sind.

Ein bevorzugter Bereich für das Äthyleniminäquivalent liegt zwischen 1000 und 8000.

Die Herstellung der als Ausgangsmaterial verwendeten Polymerisate erfolgt im allgemeinen auf an sich bekannte Weise. Verwendbar sind hierfür hauptsächlich lineare makromolekulare Substanzen mit einem Molegewicht von mindestens im Durchschnitt 1000 und den weiteren Voraussetzungen hinsichtlich Äthyleniminäquivalent und Viskosität. Obwohl das Molekulargewicht nach oben praktisch unbegrenzt ist, muß man bei bestimmten Anwendungsmöglichkeiten berücksichtigen, daß bei sehr hochmolekularen Produkten Verarbeitungsschwierigkeiten auftreten können. Produkte mit einem durchschnittlichen Molegewicht von ca. 10 000 sind jedoch bei Raumtemperatur noch gut zu verarbeiten. Massen mit höherem Molekulargewicht, z.B. oberhalb von 20 000, oder solche, die bei Raumtemperatur eine Neigung zur Kristallisation zeigen, müssen bei höheren Temperaturen oder im Gemisch mit niedermolekularen flüssigen Produkten verarbeitet werden.

Ein optimaler Bereich für die Molekulargewichte liegt etwa 3000 bis etwa 10 000.

Als allgemeine Richtlinie läßt sich angeben, daß die erfindungsgemäß hergestellten Substanzen hartgummiähnliche Eigenschaften besitzen, wenn man als Ausgangsmaterial Massen an der unteren Grenze der oben erwähnten Molekular- und Äquivalentgewichte verwendet hat. Sie besitzen, wenigstens in ungefülltem Zustand, häufig eine etwas geringere Reißfestigkeit.

BAD ORIGINAL

909881/1579

Vorzüglich eignen sich als Ausgangsmaterialien die in wesentlichen linearen, also bifunktionellen Polymeren mit endständigen OH-Gruppen, an die dann Reste mit niederen Alkyleniminogruppen angebracht werden. Für besondere Zwecke bieten sich in manchen Fällen auch endständige Carboxylgruppen an, doch werden die entsprechenden Polyester und Polyäther mit OH-Endgruppen bevorzugt.

Von den an sich bekannten Polyestern der verschiedenartigsten Konstitutionen eignen sich für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders solche, die aus Dicarbonsäuren und Diolen oder Oxycarbonsäuren aufgebaut sind. Die Mitverwendung geringer Mengen tri- oder tetrafunktioneller Alkohole oder Carbonsäuren ist möglich und in manchen Fällen für die mechanischen Eigenschaften sogar vorteilhaft. Es muß jedoch hier wie bei den im folgenden beschriebenen anderen Wegen zur Herstellung des Ausgangsmaterials darauf geachtet werden, daß durch den Einbau von polyfunktionellen Substanzen in das Molekül die oben erwähnte Viskositätsgrenze nicht überschritten wird. Auch der Einbau von Maleinsäure und anderen α -, β -ungesättigten Dicarbonsäuren, an die dann Äthylenimin angelagert werden kann, ist möglich.

Die Einführung der Äthyleniminogruppe in Polyester mit vorzugsweise endständigen OH-Gruppen erfolgt in an sich bekannter Weise. So kann man durch Acylierung der Polyester

BAD ORIGINAL

909881/1579

mit Olefincarbonsäuren, an deren Doppelbindungen dann Äthylenimin angelagert wird, zu dem erfindungsgemäss benötigten Ausgangsmaterial gelangen. Infrage kommen hier in erster Linie Crotonsäure oder Acrylsäure.

Ein weiteres Verfahren besteht in der Acylierung der oben genannten Polyester mit Halogencarbonsäuren und anschliessendem Umsatz mit Äthylenimin. Besonders geeignet sind hier α -Halogencarbonsäuren, z.B. Chloressigsäure, oder α -Brombuttersäure. Die Acylierung im Rahmen der beiden genannten Verfahren kann selbstverständlich auf verschiedene Weise erfolgen, z.B. durch säurekatalysierte Veresterung, durch Verwendung der Säureanhydride oder Säurechloride.

Ein weiterer Weg zu den erfindungsgemäss verwendbaren Ausgangssubstanzen ist der Umsatz von Polyestern mit wenigstens bifunktionellen Isocyanaten, vorzugsweise Diisocyanaten, z.B. 2,4-Toluylen-diisocyanat, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat. Bei dieser an sich bekannten Umsetzung ist es zur Vermeidung von Nebenreaktionen häufig zweckmässig, bei niedrigerer Temperatur zu arbeiten, was durch hochaktive Katalysatoren, wie tert. Amine, oder Metallverbindungen, wie Zinkacetylacetonat oder Organosinnverbindungen erreicht werden kann. Diese Katalysatoren stören im allgemeinen die anschliessende Weiterverarbeitung der Substanzen nicht. Auch sogenannte isocyanatverlängerte

Polyester, bei denen sich in der Kette Urethangruppen befinden, sind brauchbar. Zweckmässig verwendet man mindestens 1 Mol Diisocyanat/Val OH.

Bei der Folgereaktion lässt man die mit endständigen Isocyanatgruppen versehenen Polyester mit geeigneten Alkyleniminderivaten reagieren. Hierfür bieten sich z.B. Äthyleniminderivate mit OH-Gruppen oder primären oder sekundären Aminogruppen an. Genannt seien Äthylenimineamine, z.B. γ -Äthylenimino-propylamin und δ -Äthylenimineäthylamin, ferner Äthyleniminoalkohole, wie z.B. 3-Äthylenimino-propanol-1, sowie die Äthylenimino-acylderivate von mindestens zweiwertigen Aminen; die zuletzt genannte Substanzklasse besitzt, u.a. die Besonderheit, dass die daraus hergestellten Vor- und Endprodukte nur verhältnismässig schwach basische Aminogruppen aufweisen, was von Vorteil sein kann. Besonders schwach basisch und daher für Spezialzwecke wertvoll sind α -Äthylenimino-acylderivate. Auch Polyester mit Carboxylendgruppen können in an sich bekannter Weise mit Diisocyanaten und dann, wie ausgeführt, mit Äthyleniminderivaten umgesetzt werden.

Ein anderes vorzüglich geeignetes Ausgangsmaterial sind Polyester, welche Gruppen oder Substituenten in bzw. an der Kette enthalten, die mit Äthylenimin zur Reaktion gebracht worden sind, insbesondere konjugierte Doppelbindungen oder Halogene.

Bewährt haben sich insbesondere Polyester, welche teilweise α, β -ungesättigte Dicarbonsäuren oder Halogendicarbonsäuren enthalten. Besonders geeignet sind Mischkondensate, welche neben gesättigten Dicarbonsäuren einen gewissen Anteil Maleinsäure, Itakensäure etc. enthalten, an die in bekannter Weise Äthylenimin angelagert werden kann. Das Mindest-Äthyleniminäquivalentgewicht soll auch hier durchschnittlich 500 betragen. Geeignet sind beispielsweise Polyester mit einem durchschnittlichen Molgewicht von 5 bis 7000, welche 3 bis 6 Äthyleniminogruppen enthalten. Selbstverständlich können, wie oben erwähnt, die Polyester an den Enden zusätzlich Substituenten mit Äthyleniminogruppen enthalten.

Als Ausgangsmaterial haben sich fernerhin Polyäther - manchmal auch als Polyglycoläther bezeichnet - bewährt. In Frage kommen z.B. Polymerisate und Mischpolymerisate cyclischer Äther, insbesondere mit 3 bis 5 Ringgliedern, wie Äthylenoxyd, Propylenoxyd, Tetrahydrofuran, Trioxolan (Trimethylenoxyd), sowie Substitutionsprodukte. Auch vernetzte Produkte kommen in Frage, wie Oxyäthylierungsprodukte von drei- oder mehrwertigen Alkoholen.

Häufig ist es möglich, cyclische Äther, vorzugsweise Epoxyde, einzupolymerisieren, welche Substituenten enthalten, die mit Äthylenimin reagieren können. In Frage kommen beispielsweise Polyäther, in die ein gewisser Anteil

halogensubstituierte Epoxyde, z.B. Epibromhydrin, einpolymerisiert ist. Diese Substanzen enthalten kurze halogensubstituierte Seitenketten, z.B. bei der Verwendung von Epibromhydrin $-\text{CH}_2\text{Br}$ -Gruppen. Zu denken ist insbesondere an Polymerisate oder Mischpolymerisate von Äthylenoxyd, Propylenoxyd oder Tetrahydrofuran vom durchschnittlichen Molgewicht 2000 bis 20 000, welche mindestens 2, vorzugsweise 3 bis 10 halogensubstituierte Seitenketten enthalten.

Anstelle von halogensubstituierten Epoxyden können auch Epoxyde einpolymerisiert werden, welche α,β -Olefin-carbonsäure-Reste enthalten. Besonders geeignet ist beispielsweise Glycid-acrylat oder Glycid-crotonat. Durch Mischpolymerisation mit cyclischen Äthern gewinnt man Polyäther mit aktivierten Doppelbindungen in den Seitenketten. Ferner können Mischpolymerisate cyclischer Äther mit anderen Estern von Epoxyalkoholen, z.B. Glycidacetat, als Ausgangsmaterial dienen. Aus ihnen können durch Verseifung Polyglycoläther mit OH-Gruppen in den Seitenketten erhalten werden.

Sämtliche genannten Typen von Polyglycoläthern mit substituierten Seitenketten können in an sich bekannter Weise in Folgereaktionen mit Äthyleniminogruppen ausgestattet werden, indem sie entweder direkt mit Äthylenimin zum Umsatz gebracht oder indem erst Substituenten eingeführt werden, die ihrerseits zur Reaktion mit geeigneten Äthyleniminderivaten

fähig sind. So können beispielsweise in den oben genannten halogenhaltigen Polyäthern die Halogenatome direkt gegen Äthylenimin ausgetauscht oder vorteilhafter z.B. mit überschüssigem Ammoniak oder Phthalimidkalium in Aminogruppen übergeführt werden, die dann mit Äthylenimino-carbonsäureestern zur Reaktion gebracht werden. Da die halogenhaltigen Polyäther als Alkylierungsmittel wirken, und deshalb unbeabsichtigte Vernetzungsreaktionen auslösen können, ist darauf zu achten, dass die Halogenatome möglichst weitgehend, z.B. durch Aminogruppen ersetzt oder noch vorhandenes Resthalogen durch Behandeln mit Alkalialkoholat oder dergl. entfernt wird.

Entsprechendes gilt für Polyäther, deren OH-Endgruppen in an sich bekannter Weise durch Halogen ersetzt sind. Auch diese Halogenatome können gegen Aminogruppen ausgetauscht werden, die dann beispielsweise mit Äthylenimino-carbonsäureestern reagieren können.

An Polyäther mit aktivierten Doppelbindungen in den Seitenketten, wie ^{sie} z.B. aus Glycidcrotonat darstellbar sind, kann direkt Äthylenimin angelagert werden. Schliesslich können Polyäther mit OH-Endgruppen und/oder OH-Gruppen in den Seitenketten nach den oben beschriebenen Methoden für Polyäther mit

aktivierten Doppelbindungen dargestellt werden, wenn man

1. die OH-Gruppen in die entsprechenden Doppelbindungen

2. die OH-Gruppen in die entsprechenden Doppelbindungen

3. die OH-Gruppen in die entsprechenden Doppelbindungen

4. die OH-Gruppen in die entsprechenden Doppelbindungen

der Elastomeren erwünscht ist.

Die oben gemachten Angaben über bevorzugte Molegewichtsbereiche und die durchschnittliche Anzahl der Äthyleniminogruppen pro Molekül gelten sinngemäss auch für die zuletzt genannten Substanztypen.

Verwendbar sind ferner auch Thioäther oder Polyäther, die zusätzlich Thioäthergruppen enthalten, wie sie beispielsweise durch Polykondensation von Thiodiglycol erhältlich sind. Auch lineare Polyacetale mit OH-Endgruppen sind geeignet.

Als Vernetzer sind geeignet an sich bekannte Alkylierungsmittel und Säuren einschliesslich Lewis-Säuren, d.h. grundsätzlich alle Verbindungen, die Äthyleniminogruppen in Äthyleniminogruppen überführen können (vergl. z.B. DEP 888 170 und 914 325).

Besonders geeignet sind Ester starker Säuren z.B. Sulfonsäureester; bei diesen lässt sich durch Wahl der Alkoholkomponente und, sofern es sich um Abkömmlinge aromatischer Sulfonsäuren handelt, durch Variation der Substituenten am Benzolkern die Aktivität in sehr weiten Grenzen variieren. So setzt beispielsweise bei Verwendung von Sulfonsäure-methylestern der Vernetzungsvorgang bei Raumtemperatur nach einigen Minuten ein und ist im wesentlichen nach 20 bis 50 Minuten beendet. Isopropylester hingegen sind extrem langsam wirkende Vernetzer; hier dauert die Vernetzung, auch bei höheren Temperaturen, in der Regel Stunden oder Tage.

Ist eine extrem schnelle Vernetzung bei Raum- oder tieferer Temperatur erwünscht, so kann man aromatische Sulfonsäure-methylester mit negativen Substituenten am Benzolkern verwenden, z.B. Halogen- oder Nitroderivate. Besonders bewährt hat sich dabei Dichlorbenzol-sulfonsäuremethylester.

Gut geeignet sind ferner Dialkylsulfate, wobei die Aktivität von der Alkoholkomponente stark abhängig ist. Hochwirksam ist Dimethylsulfat; auch gemischte Dialkylsulfate, z.B. Methyl-laurylsulfat, kommen in Frage.

Unter den als Vernetzer wirkenden Säuren sind Gelsulfonsäure, Naphthensulfonsäure und Phosphorsäure zu nennen; auch andere organische Säuren kommen, insbesondere im Gemisch mit Naphthensulfonsäure, in Frage. Bewährt haben sich ferner Lewis-Säuren, wie Fluorid, insbesondere in Form seiner Komplexverbindungen, z.B. Ammoniumsalzen, wie N,N-Dimethylacetamid.

Bestverstandlich ist die Vernetzungsgeschwindigkeit abhängig von der Aktivität der Vernetzer abhängig, sondern auch von der Konzentration der Äthyleniminogruppen in den Vorprodukten, den Reaktionsverhältnissen an den Äthyleniminogruppen sowie von anderen Substituenten.

Die Verminderung der Vernetzungsgeschwindigkeit und zur Erzielung einer längeren Topfzeit kann die Verwendung von Verzögerern zweckmässig sein. Geeignet sind alkalische Mittel, insbesondere solche, die in den Äthyleniminoderivaten löslich sind, in Frage kommen z.B. Alkoholate höherer Alkohole und insbesondere tertiäre Amine. Schwerflüchtige Amine verdienen im allgemeinen den Vorzug.

Da, wie oben erwähnt, die Vernetzung durch Säuren oder Alkylierungsmittel in Gang gesetzt wird, sind basische Mittel, insbesondere Amine, auch als Stabilisierungsmittel gegen unbeabsichtigte Vernetzung geeignet. Auch bei der Herstellung der Vorprodukte ist, soweit Äthylenimin oder seine Derivate Reaktionspartner sind, stets darauf zu achten, dass etwa vorhandene saure Gruppen, z.B. Rest-Carboxylgruppen in Polyestern, durch basische Mittel neutralisiert sind.

Die Vernetzungs- bzw. Härtungsmittel stellen vielfach leicht bewegliche Flüssigkeiten dar, deren gleichmässige Einarbeitung in die mehr oder weniger viskosen Massen Schwierigkeiten mit sich bringen kann. Zur Vermeidung dieses Nachteils können die Härtungsmittel in eine den jeweils beabsichtigten Anwendungsgebieten entsprechende viskose Form gebracht werden, z.B. durch Zugabe von Kunststoffen, wie Polyvinylacetat, oder durch Einarbeitung von Füllmitteln mit grosser Oberfläche, wie hochdisperse Kieselsäure.

Auch die Verwendung von Lösungen der Vernetzungsmittel in geeigneten Weichmachern ist oft zweckmässig; auf diese Weise werden nicht nur extreme Mischungsverhältnisse vermieden, sondern es können auch bei Raumtemperatur feste Vernetzungsmittel, z.B. p-Chlorbenzolsulfonsäure-methylester, bequem in die Äthyleniminverbindungen eingearbeitet werden.

Das Vernetzungsmittel wird in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, zugefügt.

909881/1579

BAD ORIGINAL

Soweit nicht ein besonderer Vorteil der erfindungsge-
mäss hergestellten Substanzen, nämlich die Herstellung durch-
sichtiger, glasklarer Formteile oder Übersüge, ausgenützt
werden soll, können die zur Verbesserung mechanischer Eigen-
schaften üblichen Füllstoffe, wie Kieselsäure, Zinkoxyd,
Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Quarzmehl, Schwerspat, Fluss-
spat, Calciumphosphat oder Kaolin, sowie anorganische Pig-
mente oder lösliche Farbstoffe und Desinfektionsmittel zu-
gegeben werden.

Da die Härtung, wie oben erwähnt, auch durch Säuren
erfolgen kann, sind saure Füllstoffe im allgemeinen nicht ge-
eignet, da sie zu einer unkontrollierbaren Härtung führen
würden. Weichmacher sind häufig mit den Äthylenimin-
derivaten gut verträglich. Ihre Verwendung ist nicht nur
aus wirtschaftlichen Gründen, sondern auch zur Verbesserung
anderer Eigenschaften, insbesondere zur Vermeidung oder Ver-
ringerung der Kristallisation, oft ratsam. Geeignet sind
beispielsweise Phthalate, Glycolderivate sowie polymere
Weichmacher.

Schliesslich ist auch die Mitverwendung anderer Äthylen-
iminderivate, auch niedermolekularer in geringer Menge,
möglich. Im allgemeinen werden bei Mitverwendung von nieder-
molekularen Äthyleniminderivaten eher Produkte mit hartgummi-
ähnlichem Charakter und geringerer Reissfestigkeit erhalten.
Auch die Zumischung von Äthyleniminderivaten auf der Basis
von Polysiloxanen kann zweckmässig sein.

Ein Zusatz von monofunktionellen Äthyleniminderivaten führt im allgemeinen zu weniger günstigen mechanischen Eigenschaften, jedoch ist ein gewisser Anteil an Monofunktionellen erträglich, wenn die Elastomeren keinen höheren mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt werden. Im allgemeinen sollte jedoch der Anteil an bi- oder höherfunktionellen Äthyleniminderivaten mindestens 50 %, vorzugsweise mindestens 80 % betragen. Sofern aus der Herstellung, z.B. infolge Verwendung von nicht völlig bifunktionellen Ausgangsmaterial, geringe Anteile an monofunktionellem Material in den Vorprodukten vorhanden sind, ist deren Entfernung oft nicht notwendig.

Die erfindungsgemäss hergestellten kautschukartigen Massen finden einen sehr breiten technischen Anwendungsbereich, z.B. für elastische Formteile aller Art, als Verschlussmittel und Überzüge, etwa in der Elektrotechnik, Bautechnik, im Kraftfahrzeugbau, ferner zum Ausfüllen von Fugen und Rissen. Sie bieten sich auch an für die Herstellung von Abdrücken, insbesondere in der Dentalmedizin. Gegenüber den hierfür bisher verwendeten kautschukelastischen Massen auf Silikon- bzw. Thiokolbasis besitzen sie den wesentlichen Vorteil höherer Lagerfähigkeit und Geruchlosigkeit. Gegenüber den Silikonabdruckmassen unterscheiden sie sich vorteilhaft dadurch, dass die Vernetzung sich nicht unmittelbar nach dem Einmischen des Vernetzers durch Viskositätserrhöhung bemerkbar macht.

Hervorzuheben ist noch die gute Haftung bzw. Klebefähigkeit der erfindungsgemässen Produkte, insbesondere auf Glas, sowie die Möglichkeit, sie zusammen mit natürlichen oder

LAUSON 247

synthetischen organischen oder anorganischen Geweben oder Fasern z.B. auch Glasfasern, zu verarbeiten. Die Kältefestigkeit ist im allgemeinen gut.

Mit den erfindungsgemäss zu verwendenden Äthyleniminverbindungen lassen sich in an sich bekannter Weise auch Schaumstoffe herstellen. Da bei der Vernetzungsreaktion im Gegensatz zu den bekannten Polyurethanen kein CO_2 entsteht, müssen als Treibmittel die verschiedenartigen während der Schäumungsreaktion verdampfbaren organischen Lösungsmittel, z.B. organische Fluorverbindungen ("Freone") verwendet werden.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ist infolge der hervorragenden Durchsichtigkeit der erfindungsgemäss hergestellten elastomeren Produkte auf optischem Gebiet gegeben, z.B. für optische Systeme ganz allgemein für die Herstellung von Linsen oder dünnen Schichten mit optisch guten Werten, sowie für Zwischenschichten in Sicherheitsglas.

Wegen der grossen Variationsfähigkeit des erfindungsgemässen Verfahrens liegt die vorteilhafte technische Brauchbarkeit der erfindungsgemäss hergestellten Produkte von Fall zu Fall auf unterschiedlichem Gebiet. Ganz allgemein lassen sich jedoch folgende Vorteile angeben: Die Vernetzungszeit und -Temperatur sind nahezu beliebig einstellbar. Im Gegensatz zu der Herstellung von Polyurethanen sind die als Ausgangsmaterial benötigten Substanzen physiologisch unbedenklich. Sie sind ferner lagerfähig und im allgemeinen nicht feuchtigkeitsempfindlich. Ferner ist der Ausschluss von Wasser während der Vernetzung nicht erforderlich.

BAD ORIGINAL

Die Eigenschaften der Endprodukte sind durch Wahl eines geeigneten Ausgangsmaterials weitgehend variabel, so dass die mechanischen Werte der Endprodukte nahezu "nach Mass" eingestellt werden können. Man kann den Endprodukten ferner einen mehr oder weniger stark ausgeprägten hydrophilen oder hydrophoben Charakter verleihen. Sie können im Gegensatz zu den meisten bekannten Produkten, die aktive verstärkende Füllmittel, wie Russ, erfordern, als durchsichtige Massen hergestellt werden.

Das Ausgangsmaterial und die Endprodukte sind geruchlos.

Die Mischungen aus den Äthyleniminverbindungen und Vernetzern sind giessbar; falls erwünscht, können daher Dichtungen, Überzüge und dergl. in situ hergestellt werden, was sich besonders einfach bewerkstelligen lässt, weil keine besonderen Vorkehrungen, wie Wasserausschluss oder Anwendung höherer Temperaturen, erforderlich sind.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäss verwendbaren Äthyleniminverbindungen ist stets darauf zu achten, dass in den Ausgangsmaterialien enthaltene Säuren, saure Gruppen oder säureabspaltende Substanzen durch mindestens äquivalente Mengen basischer Mittel neutralisiert werden. Besonders geeignet sind hierfür, wie bereits erwähnt, Amine, insbesondere tertiäre Amine. Ferner ist darauf zu achten, dass etwa vorhandene Lewis-Säuren, beispielsweise Borverbindungen, insbesondere BF_3 , welches z.B. für die Polymerisation cyclischer

Äther verwendet wird, vor dem Umsatz mit Äthylenimin bzw. Äthyleniminderivaten entfernt werden. Diese zum Stand der Technik gehörenden Massnahmen zu der Stabilisierung von Äthyleniminderivaten werden im folgenden bei den Beispielen in allgemeinen nicht erwähnt.

Falls die in den Beispielen beschriebenen Äthylenimin-derivate gereinigt werden sollen, um besonders helle und hochwertige Produkte zu gewinnen, so können hierfür die üblichen Verfahren in Betracht, z.B. Filtration, gegebenenfalls in Lösung, über Kieselgur, Aluminiumoxyd, Behandlung mit Ionenaustauschern, Waschen der Lösungen in organischen Lösungsmitteln mit Wasser, wässrigem Alkohol, Salzlösungen und dergleichen, sowie gegebenenfalls wiederholte Umfällung, beispielsweise aus Benzol oder Alkoholen mit Cyclohexan oder Bensin. Ferner kann durch Fraktionierung in der üblichen Weise ein Reinigungseffekt erzielt werden; ausserdem sind so Produkte mit einheitlicherem Molekulargewicht erhältlich.

Beispiel 1

250 g eines Polyesters mit OH-Endgruppen und einem durchschnittlichen Mol-Gewicht von 7200, hergestellt aus Adipinsäure unter Zusatz von 10 Mol-% Sebazinsäure und Triäthylenglycol unter Zusatz von 10 Mol-% Hexandiol-1,6, werden unter Stickstoff mit 21 g Crotonsäure-anhydrid eine Stunde auf 150° C und zwei Stunden auf 180° C erhitzt. Anschliessend werden die gebildete Crotonsäure und überschüssiges Crotonsäure-anhydrid durch einen kräftigen N₂-Strom bei 200° C entfernt.

50 g des so erhaltenen Produkts werden bei 55° C mit 8 g Äthylenimin versetzt und 7 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Man nimmt in Benzol auf, wäscht wiederholt mit Wasser und entfernt nach Trocknen der organischen Phase Lösungsmittel und überschüssiges Äthylenimin bei 50° C im Hochvakuum. Man erhält so 38,5 g eines schwach gelben Öls, welches ein Aminäquivalent von 3900 und eine Viskosität von 2900 Poise/25° C aufweist.

1 g dieser Äthyleniminverbindung wird mit 0,06 g Benzolsulfonsäuremethylester gemischt. Es setzt nach einigen Minuten eine Viskositätssteigerung ein; nach ca. 20 Minuten ist ein durchsichtiger, gummielastischer Körper entstanden, dessen elastische Eigenschaften auch über längere Zeiträume erhalten blieben.

Beispiel 2

0,5 g der nach Beispiel 1 hergestellten Äthyleniminverbindung werden mit 0,03 g eines Gemisches aus 4 Teilen p-Toluolsulfonsäure-methylester und 1 Teil p-Chlorbenzol-sulfonsäure-methylester vermischt. Die Gelierung setzt nach etwa 1 1/2 Minuten ein, und nach ca. 6 Minuten ist der kautschuk-elastische Zustand erreicht.

Beispiel 3

1 g der nach Beispiel 1 hergestellten Äthyleniminverbindung wird mit 0,06 g einer 20 %-igen Lösung von 2,5-Dichlorbenzol-sulfonsäure-methylester in Diamylphthalat gemischt. Bei

Raumtemperatur ist nach ca. 4 Minuten eine durchsichtige dauernd gummielastische Masse entstanden.

Beispiel 4

100 g des in Beispiel 1 genannten Polyesters werden mit 7,0 g Acrylsäure-anhydrid und 1 g Kupferpulver unter CO_2 1 Stunde auf 140°C erhitzt. Anschliessend wird 3 Stunden bei 160°C ein kräftiger CO_2 -Strom durch das Reaktionsgemisch geblasen. Nach Abkühlen nimmt man in Benzol auf, zentrifugiert vom Ungelösten ab und engt die benzolische Lösung im Vakuum ein.

50 g der so erhaltenen Substanz werden mit 3 ml Triäthylamin und 2,5 g Äthylenimin versetzt. Nach sechstägigem Stehen bei Raumtemperatur wird in Benzol aufgenommen und Lösungsmittel, Triäthylamin und überschüssiges Äthylenimin im Hochvakuum abgezogen. Ausbeute 49,5 g eines schwach grün-braun-gefärbten Öls vom Basenäquivalent 3200.

Gelöstes Kupfer kann durch Ausschütteln der benzolischen Lösung mit einer wässrigen Lösung von Äthylendiamin-tetraessigsäure-dinatriumsalz entfernt werden.

1,0 g der so erhaltenen Äthyleniminverbindung wird mit 50 mg Benzolsulfonsäure-methylester gemischt. Die Masse ist nach etwa 3 Minuten deutlich säher und nach etwa 12 Minuten gummielastisch.

Beispiel 5

2,0 g der in Beispiel 4 beschriebenen Äthyleniminverbindung werden mit 0,05 g eines Gemisches aus gleichen Teilen 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäure-methylester und Diäthylenglykoldimethyläther gemischt. Die Vernetzung beginnt nach etwa einer Minute und ist im wesentlichen nach ca. 5 Minuten beendet.

Beispiel 6

720 g eines Polyesters, hergestellt aus Adipinsäure unter Zusatz von 15 Mol-% Pimelinsäure und Triäthylenglycol, der im wesentlichen OH-Endgruppen aufweist und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 1600 besitzt, wird mit 230 g Crotonsäure-anhydrid 1 Stunde auf 150° C und 1 Stunde auf 200° C ^{erhitzt} ausgeblasen. Anschliessend wird überschüssiges Crotonsäure-anhydrid bei 200° C ausgeblasen. Der so erhaltene Polyester mit Crotonsäure-Endgruppen besitzt eine Viskosität von ca. 80 P bei 25° C.

Zu 100 g der so erhaltenen Substanz tropft man bei 50° C 54 g Äthylenimin, nimmt nach fünftägigem Stehen bei Raumtemperatur in Benzol auf, wäscht wiederholt mit Wasser und bringt die organische Phase im Vakuum zur Trockene. Das erhaltene Öl (76 g) besitzt ein Äthylenimin-Äquivalent von 950.

1,0 g der Äthyleniminverbindung wird mit 0,08 g p-Toluolsulfonsäure-methylester gemischt. Nach ca. 30 Minuten ist eine durchsichtige, gummielastische Masse entstanden.

Beispiel 7

100 g eines Polyäthylenglycols von durchschnittlichen Mol-Gewicht 4000 werden mit 12 g Crotonsäure-anhydrid 1 Stunde auf 150° C und 1 Stunde auf 180° C erhitzt. Flüchtige Anteile werden anschliessend bei 200° C mittels CO₂ erschöpfend ausgeblasen.

Man erhält eine bei Raumtemperatur wachsartige Substanz.

50 g dieses Produkts werden bei 50° C aufgeschmolzen und nach Zusatz von 10 ml Benzol mit 10 g Äthylenimin versetzt und 4 Tage auf 35° C erwärmt. Lösungsmittel und überschüssiges Äthylenimin werden im Vakuum abgezogen. Ausbeute: 47,5 g einer wachsartigen Substanz.

2,0 g dieser Substanz werden bei 70° C mit 0,12 p-Methoxy-benzolsulfonsäure-methylester gemischt. Die Vernetzung setzt sofort ein und führt in wenigen Minuten zu einem hartgummiähnlichen Produkt,

Beispiel 8

113 g eines Polyesters mit OH-Endgruppen und einem durchschnittlichen Mol-Gewicht von 2900, hergestellt aus Adipinsäure und Sebazinsäure im Mol-Verhältnis 1 : 1 und Triäthylenglycol unter Zusatz von 10 Mol-% Tetra-äthylenglycol werden mit 19 g Crotonsäure-anhydrid, wie in Beispiel 1 beschrieben, orotonyliert.

105 g der so gewonnenen Substanz werden mit 31 g Äthylenimin und 25 g Triäthylamin 10 Tage stehengelassen. Man nimmt in 100 ml Benzol auf und bringt nach Filtration im Vakuum bei 60° C zur Trockne. Das Produkt besitzt eine Viskosität von ca. 100 Poise/25° C. und ein Aminäquivalent von 1670.

Nach Zusatz von 6 Gew.-% Benzolsulfonsäure-methylester wird die Substanz in ca. 15 Minuten gummielastisch.

Beispiel 9

50 g eines verzweigten Polyesters, hergestellt aus Adipinsäure, Sebasinsäure, Trimethylol-Äthan und Triäthylenglycol im Mol-Verhältnis 9 : 1 : 0,67 : 11, der eine Viskosität von 140 P bei 25° C besitzt, werden mit 15,6 g Crotonsäure-anhydrid eine Stunde auf 150° C und eine Stunde auf 200° C erhitzt. Anschliessend werden die flüchtigen Anteile bei 210° C mit CO₂ ausgeblasen.

50 g der so erhaltenen Substanz werden mit 25 g Triäthylamin und 27 g Äthylenimin 5 Tage gerührt. Anschliessend nimmt man in Benzol auf und bringt, zuletzt im Hochvakuum bei 60° C, zur Trockne. Ausbeute: 51,5 g einer Äthyleniminverbindung vom Äquivalentgewicht 1080.

1,0 g der Äthyleniminverbindung werden mit 0,06 g Benzolsulfonsäure-methylester versetzt. Nach ca. 15 Minuten ist

ein fester Gummi entstanden.

Versetzt man 1,0 g der Äthyleniminverbindung mit 0,12 g einer 20 %-igen Lösung von 2,5-Dichlorbenzol-sulfonsäuremethylester in Diamylphthalat, ist der gummielastische Zustand bereits nach etwa 3 Minuten erreicht. Er bleibt auch nach längerer Lagerungszeit unverändert.

Beispiel 10

a) 0,5 g der in Beispiel 1 beschriebenen Äthyleniminverbindung werden mit 30 mg Benzolsulfonsäure-Äthylester vermischt und bei 50° C aufbewahrt. Nach etwa 1/2 Stunde hat die Vernetzung deutlich begonnen; sie ist nach mehreren Stunden beendet.

b) Versetzt man die gleiche Äthyleniminverbindung mit 6 % Methansulfonsäure-methylester, so ist der gummielastische Zustand nach ca. 40 Minuten erreicht.

c) Man vermischt 1,0 g der in Beispiel 1 genannten Äthyleniminverbindung mit 0,1 g einer 20 %-igen Lösung von Dimethylsulfat in Diamylphthalat. Die Gelierung beginnt nach sehr kurzer Zeit und ist nach ca. 3 Minuten praktisch beendet. Man erhält eine Masse mit guter Dauerelastizität.

d) Vermischt man die gleiche Äthyleniminverbindung mit 6 % Diäthylsulfat, beginnt die Gelierung nach etwa 15 Minuten und ist nach 1 bis 2 Stunden beendet.

- e) Ein Gemisch von 2,0 g der in Beispiel 1 beschriebenen Äthyleniminverbindung und 0,12 g Phosphorsäure beginnt bald zu gelieren und ist nach ca. 4 Stunden in einen gummiartigen Zustand übergegangen.

Beispiel 11

Der in Beispiel 1 genannte Polyester wird, wie dort beschrieben, erotonyliert. Zu 460 g dieses Produkts fügt man unter Rühren bei 55° C ein Gemisch von 80 ml Triäthylamin und 90 ml Benzol. Anschliessend werden 69 g Äthylenimin zugetropft. Nach sechstägigem Stehen bei Raumtemperatur werden die flüchtigen Anteile bei 50° C, zuletzt im Hochvakuum, abgezogen. Ausbeute: 465 g Äthyleniminverbindung vom Aminäquivalent 3650 und einer Viskosität von ca. 1200 P. bei ca. 25° C.

Zur Herstellung einer Abdruckpaste werden 50 g dieser Verbindung mit 12,5 g Kieselgur und 1,2 g Deckweiss verknetet.

Eine Vernetzerpaste wird hergestellt durch Verkneten von 80 g Diäthylphthalat, 20 g 2,5-Dichlorbenzolsulfonsäuremethylester, 16 g Aerosil und 1 g Cadmopur-Rot.

Zur Herstellung von Abdrücken, insbesondere in der Dental-Medizin, werden die beiden Pasten im Verhältnis von ca. 5 : 1 vermischt, bis eine gleichmässig rote Färbung erreicht ist. Die Abbindung setzt nach ca. 2 1/2 Minuten ein und ist bei 36° C nach ca. weiteren 4 Minuten beendet.

Beispiel 12

82 g eines Polyesters, hergestellt aus Adipinsäure, Sebinsäure, Trimethylol-propan und Triäthylenglycol im Mol-Verhältnis 9 : 1 : 0,33 : 10,5 werden mit 13 g Crotonsäure-anhydrid eine Stunde auf 150° C und 4 Stunden auf 180° C erwärmt. Man nimmt in Benzol auf, schüttelt mehrmals mit Natronlauge, wäscht mit Wasser und bringt im Vakuum zur Trockne. Ausbeute: 67 g.

35 g der so erhaltenen Substanz werden mit 10 g Triäthylamin versetzt und bei 50° C mit 10,5 g Äthylenimin vermischt. Nach 6 Tagen nimmt man in Benzol auf und bringt im Vakuum bei 50° C zur Trockne.

1 g der so erhaltenen Äthyleniminverbindung, die ein Aminäquivalent von 1535 aufweist, wird mit 0,06 g Benzolsulfonsäure-methylester vermischt. Nach ca. 15 Minuten ist eine gummielastische Masse entstanden, deren Elastizität sich auch nach längeren Zeiträumen nicht nennenswert änderte.

Beispiel 13

570 g eines Mischpolymerisats von Tetrahydrofuran und Äthylenoxyd im Mol-Verhältnis 1 : 1, welches ein durchschnittliches Mol-Gewicht von 3600 aufweist, werden unter CO₂ mit 46 g Crotonsäure-anhydrid eine Stunde auf 150° C und eine Stunde auf 180° C erhitzt. Die flüchtigen Anteile werden anschliessend bei 200° C ausgeblasen.

355 g der so erhaltenen Substanz werden bei 50° C mit 92 ml Triäthylamin und 76 g Äthylenimin versetzt. Nach

siebenmäßigem Stehen bei Raumtemperatur nimmt man in Chloroform auf, wäscht gründlich und bringt nach Trocknen über Kaliumcarbonat und Filtration im Vakuum zur Trockne. Ausbeute: 281 g Äthyleniminverbindung von Basenäquivalent 1920.

Zur Herstellung einer Abdruckpaste werden 100 g der Äthyleniminverbindung, 5 g Dibutylphthalat und 50 g Kieselgur verknetet. Vermischt man diese Paste mit der in Beispiel 11 beschriebenen Vernetzerpaste im Verhältnis 4 : 1, wird der gummielastische Zustand nach wenigen Minuten erreicht.

Für muco statische Abdrücke in der Dental-Medizin, bei denen eine langsame Abbindung erwünscht ist, werden die beiden Pasten im Verhältnis 7 : 1 gemischt.

Beispiel 14

250 g eines Polyesters mit einem OH-Äquivalent 1380, hergestellt aus Adipinsäure unter Zusatz von 10 Mol-% Sebasinsäure und Butandiol-1,3 unter Zusatz von 8 Mol-% Hexandiol-1,6 werden unter CO_2 mit 85 g Crotonsäure-anhydrid 2 Stunden auf 180°C und 4 Stunden auf 200°C erhitzt. Nach Ausblasen der flüchtigen Anteile versetzt man bei 45°C mit 60 g Triäthylamin und 65 g Äthylenimin und lässt 7 Tage bei Raumtemperatur stehen. Man nimmt in Chloroform auf, wäscht gründlich mit Wasser und bringt nach Trocknen und ~~mit~~ Filtration zur Trockne. Ausbeute: 205 g Äthyleniminverbindung von Basenäquivalent 1520.

1,0 g der Äthyleniminverbindung wird mit 0,08 g Benzolsulfonsäure-methylester gemischt. Nach etwa 30 Minuten ist eine gummielastische Masse entstanden.

Beispiel 15

N-(N'-Isopropyl-aminopropyl)-Äthylenimino-acetamid wird dargestellt, indem man ein Gemisch von 0,45 Mol Äthylenimino-essigester und 1,36 Mol γ -Isopropylamino-propylamin 3 Tage bei RT stehen läßt. Durch Rektifikation im Vakuum erhält man 58 g N-(N'-Isopropyl-aminopropyl)-Äthylen-imino-acetamid von $Kp_{0,1}$: 110 bis 113°.

In 34,2 g eines Mischpolymerisats aus Äthylenoxyd und Tetrahydrofuran (in Mol-Verhältnis 1:1) von durchschnittlichen Mol.-Gewicht 5.700 löst man 0,034 g Zink-propionyl-acetophenonat. Dann gibt man bei 18° 2,61 g Toluylen-2,4-diisocyanat zu. Nach 15 Minuten werden bei 20° 3,58 g N-(N'-Isopropyl-aminopropyl)-Äthylenimino-acetamid zugetropft und 15 Minuten weitergerührt.

Vermischt man 2,0 g der so gewonnenen Äthyleniminverbindung mit 0,12 g Benzolsulfonsäure-methylester, so setzt nach wenigen Minuten Gelierung ein, und nach ca. 20 Minuten ist ein glasklares Produkt von hoher Dauerelastizität entstanden.

Beispiel 16

In 14 g des in Beispiel 1 genannten Polyesters werden 0,014 mg Zink-propionyl-acetophenonat bei 40° gelöst. Anschließend

fügt man bei 20° 0,87 g Toluylen-2,4-diisocyanat zu, rührt eine Stunde bei RT und gibt dann 1,19 g N-(N'-Isopropyl-amino-propyl)-Äthylenimine-acetamid zu. Die Reaktion ist nach wenigen Minuten beendet.

Ein Gemisch aus 1,0 g der so gewonnenen Äthyleniminverbindung und 0,07 g Benzolsulfonsäure-methylester geliert schnell und ist nach ca. 20 Minuten in einen gummielastischen Zustand übergegangen.

Beispiel 17

Zu einer Lösung von 0,020 g Zink-propionyl-acetophenonat in 20,0 g eines Mischpolymerisats aus Äthylenoxyd und Tetrahydrofuran (im Mol-Verhältnis 1 : 1) von durchschnittlichen Mol-Gewicht 5.700 gibt man bei Raumtemperatur 1,52 g Toluylen-2,4-diisocyanat und nach 15 Minuten 1,04 g γ -Äthylenimine-propylamin. Anschließend wird noch 15 Minuten bei Raumtemperatur weitergerührt.

Die so gewonnene Äthyleniminverbindung wird nach Zusatz von 6% Benzolsulfonsäure-methylester nach ca. 15 Minuten gummielastisch.

Beispiel 18

Die OH-Endgruppen eines Polyesters, hergestellt aus Adipinsäure, Sebacinsäure, Hexandiol-1,6 und Triäthylenglykol in Mol-Verhältnis 18 : 2 : 15 : 6 werden, wie in Beispiel 1 beschrieben, crotonyliert.

ORIGINAL INSPECTED

200 g dieses Produktes werden bei 50° mit 42 ml Triäthylamin und 35 g Äthylenimin 6 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Man nimmt in Chloroform auf, wäscht gründlich, trocknet über Kaliumcarbonat und erhält nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum 185 g einer wachsartigen Substanz vom Basenäquivalent 2600.

Versetzt man 5 g der bei 40° aufgeschmolzenen Substanz mit 0,6 g einer 20%igen Lösung von 2,5-Dichlor-benzolsulfonsäure-methylester in Dioctylphthalat, so ist nach wenigen Minuten ein fester Gummi von guter Reißfestigkeit und bleibender Elastizität entstanden.

Beispiel 19

Durch Vermischen von 2 Teilen der in Beispiel 18 beschriebenen Äthyleniminverbindung mit 1 Teil Dioctylphthalat wird eine bei Raumtemperatur schwach trübe Masse erhalten. Vermischt man 7,5 g dieser Masse mit 0,6 g einer 20%igen Lösung von 2,5-Dichlor-benzolsulfonsäure-methylester in Diamylphthalat, so macht sich die beginnende Vernetzung nach wenigen Minuten durch Viskositätssteigerung bemerkbar. Nach ca. 15 Minuten ist ein hochelastischer Gummi entstanden.

Beispiel 20

Ein Mischpolymerisat von Tetrahydrofuran und Äthylenoxyd im Mol-Verhältnis 2 : 1, welches ein durchschnittliches Mol.-Gewicht von 6600 besitzt, wird in üblicher Weise crotonyliert.

BAD ORIGINAL

In 52 g dieser Substanz wird bei 50° ein Gemisch von 3 g Triäthylamin und 3,35 g Äthylenimin eingerührt. Nach 11-tägigen Stehen bei Raumtemperatur zieht man die Amine weitgehend im Vakuum bei 50° ab, nimmt in Chloroform auf und erhält nach Waschen, Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels, zuletzt im Hochvakuum, 45,5 g einer Äthyleniminverbindung vom Basenäquivalent 3270.

1,0 g dieser Substanz wird mit 0,1 g eines Gemisches aus gleichen Teilen 2,5-Dichlor-benzolsulfonsäure-methylester und Diäthylenglykol-dimethyläther gemischt. Nach ca. 20 Minuten ist eine kautschukelastische Substanz entstanden.

Beispiel 21

Zu einem Gemisch, bestehend aus 28,5 g eines Mischpolymerisates aus Tetrahydrofuran und Äthylenoxyd im Mol.-Verhältnis 3 : 1, welches ein durchschnittliches Mol.-Gewicht von 5700 besitzt, 2 ml Äthylenglykoldimethyläther und 1,96 g Toluylen-2,4-diisocyanat, gibt man bei 0° 0,03 g Dibutyl-succinat. Nach einstündigem Stehen bei 0° werden 2,69 g N-(N'-Isopropyl-aminopropyl)-Äthylenimino-acetamid langsam zuge- tropft. Anschließend läßt man das Gemisch auf Raumtemperatur kommen, nimmt in 100 ml Chloroform auf, wäscht wiederholt mit Wasser und bringt nach Trocknen über Kaliumcarbonat im Vakuum zur Trockne. Ausbeute: 20,05 g Äthyleniminverbindung vom Basenäquivalent 2970.

909881/1579

Zur Herstellung einer Linse werden 1,5 g dieser Substanz mit 0,095 g Benzolsulfonsäure-methylester gemischt und in eine geeignete Form gebracht. Nach etwa 30 Minuten wird entformt; man erhält so eine Linse hoher Kratzfestigkeit, deren Brennweite durch Deformation reversibel verändert werden kann.

Beispiel 22

Ein Polyester, hergestellt aus Adipinsäure, Maleinsäureanhydrid, Hexandiol-1,6, Butandiol-1,3 und Dekandiol-1,10 im Mol.-Verhältnis 17 : 3 : 16 : 3 : 2, wird in der mehrfach beschriebenen Weise mit Crotonsäure-Endgruppen versehen.

Zu 154 g dieser Substanz gibt man bei 45° unter Rühren ein Gemisch von 30 g Triäthylamin und 43 g Äthylamin und läßt 5 Tage bei Raumtemperatur stehen. Anschließend wird in Chloroform aufgenommen und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Man erhält 134 g einer Äthyleniminverbindung vom Basenäquivalent 1660.

Man schmilzt die bei Raumtemperatur wachsartige Substanz bei 35° auf und vermischt 1,0 g mit 0,14 g eines Gemisches aus gleichen Teilen p-Toluol-benzolsulfonsäure-methylester und Dioctylphthalat. Nach wenigen Minuten ist eine steife, gummielastische Substanz entstanden.

Beispiel 23

60,0 g eines Mischpolymerisats von Tetrahydrofuran und Äthylenoxyd (im Mol.-Verhältnis 1:1) mit einem durchschnitt-

lichen Mol.-Gewicht von 2000 werden bei 30° mit einer Lösung von 4,2 g Naphthalin-1,5-diisocyanat in 60 ml Äthylenglykoldimethyläther gemischt; anschließend setzt man 0,25 ml Dibutyl-zinn-dilaurat zu und läßt 20 Stunden bei 25° stehen. Anschließend tropft man bei 0° 3,94 g Toluylen-2,4-diisocyanat unter Rühren zu und rührt 4 Stunden bei 0° weiter. Nach Zugabe von 5,2 g N-(N'-Isopropyl-amino-propyl)-Äthylenimino-acetamid läßt man auf Raumtemperatur kommen, nimmt in Chloroform auf und erhält nach der üblichen Reinigung 60,5 g Äthyleniminverbindung vom Äquivalentgewicht 3830.

Ein Gemisch von 1,0 g dieser Substanz und 0,05 g einer Lösung von 1 Teil 2,5-Dichlor-benzolsulfon-Säure-methylester in 2 Teilen Diamylphthalat beginnt sehr schnell zu gelieren und ist nach einigen Minuten in einen festen Gummi von bleibender Elastizität übergegangen.

Beispiel 24

Ein Mischpolymerisat aus Tetrahydrofuran und Äthylenoxyd im Mol.-Verhältnis 2 : 1, welches ein OH-Äquivalent von 1760 besitzt, wird in der in Beispiel 4 beschriebenen Weise mit Acryl-Endgruppen ausgestattet.

In 50 g dieser Substanz wird bei 50° ein Gemisch aus 3,0 g Triäthylamin und 3,45 g Äthylenimin eingerührt. Nach

10-tägigem Stehen bei Raumtemperatur wird in der üblichen Weise aufgearbeitet. Gelöstes Kupfer wird durch Ausschütteln mit einer wässrigen Lösung des Dinatriumsalzes der Äthylen-diamin-tetraessigsäure entfernt. Ausbeute: 36,7 g Äthyleniminverbindung von Basenäquivalent 1945.

2,0 g dieser Substanz gehen nach Vermischen mit 0,24 g eines Gemisches aus 40 Teilen p-Chlor-benzolsulfonsäuremethylester und 60 Teilen Diamylphthalat nach ca. 10 Minuten in einen steifen Gummi über.

Beispiel 25

1,0 g der im Beispiel 1 beschriebenen Äthyleniminverbindung wird mit 0,10 g der Bortrifluorid-N,n-Dimethyl-acetamid-Komplexverbindung vermischt. Die Vernetzung setzt sehr bald ein. Man erwärmt etwa 5 Min. auf 50°, wobei die Mischung in den gummielastischen Zustand übergeht.

Beispiel 26

Man löst 0,5 g Dibutyl-zinn-dilaurat in 121,5 g Polypropylenglycol vom durchschnittlichen Mol.-Gewicht 2.000 und tropft unter Rühren bei 0° 10,8 g Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat zu. Anschliessend lässt man auf Raumtemperatur kommen und 20 Stunden bei Raumtemperatur stehen.

Zu 60 g dieses Gemisches tropft man bei 0° eine Lösung

von 3,68 g Toluylen-2,4-diisocyanat und 0,08 g Dibutyl-zinn-dilaurat in 17 ml Äthylenglycol-dimethyläther zu und rührt 4 Stunden bei 0° weiter. Nach Zugabe von 4,8 g N-(N'-Isopropyl-aminopropyl)-äthylenimino-acetamid bei 0° läßt man auf Raumtemperatur kommen, nimmt in Methylenchlorid auf, wäscht erschöpfend mit Wasser, trocknet mit Kaliumcarbonat und verjagt das Lösungsmittel, zuletzt im Hochvakuum. Ausbeute: 41,5 g Äthyleniminverbindung vom Basenäquivalent 3850.

0,8 g dieser Äthyleniminverbindung werden mit 0,015 g einer Mischung von 10 Teilen 2,5-Dichlor-benzolsulfonsäuremethylester und 3 Teilen Diäthylenglycol-dimethyläther verrührt. Die Mischung nimmt nach wenigen Minuten eine gummiartige Konsistenz an.

Beispiel 27

N-(N'-Isopropyl-aminopropyl)- α -äthylenimino-butyramid wird dargestellt, indem man ein Gemisch von 0,2 Mol α -äthylenimino-buttersäure-methylester, 0,6 Mol γ -Isopropylamino-propylamin und 15 ml Methanol unter Rückfluß 2 Tage auf 70° erwärmt. Durch Rektifikation im Vakuum erhält man 17 g N-(N'-Isopropyl-aminopropyl)- α -äthylenimino-butyramid vom Kp 0,1 : 115 bis 118°.

45,0 g eines Mischpolymerisats aus Tetrahydrofuran und Äthylenoxyd (im Molverhältnis 3 : 1) vom durchschnittlichen Mol-Gewicht 4.500 werden mit 13 ml wasserfreiem Äther gemischt. Anschließend gibt man bei 0° 3,93 g Toluylen-2,4-diisocyanat und 0,11 g Dibutyl-zinn-dilaurat zu und läßt 4 Stunden bei

909881/1579

0° stehen. Nach Einrühren von 12 ml Äther wird das Reaktionsgemisch geteilt.

In 34,0 g werden bei -2° 3,12 g N-(N'-Isopropyl-amino-propyl)- α -Äthylenimino-butyramid eingerührt. Man läßt auf Raumtemperatur kommen, nimmt in 250 ml Äther auf und erhält nach wiederholtem Waschen, Trocknen über Kaliumcarbonat und Entfernen des Lösungsmittels 15,6 g Äthyleniminverbindung vom Basenäquivalent 2620.

2,0 g dieser Substanz werden mit 0,04 g eines Gemisches von p-Chlorbenzolsulfonsäure-methylester und Benzolsulfonsäure-methylester (1:1) gemischt. Die Vernetzung setzt nach etwa 3 Minuten ein; nach ca. 10 Minuten ist ein gummielastischer Körper entstanden.

Beispiel 28

26,4 g des in Beispiel 27 genannten Reaktionsgemisches werden bei 0° mit 0,85 g β -Äthylenimino-Äthanol versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Man nimmt in 200 ml Äther auf, wäscht wiederholt mit Wasser und entfernt das Lösungsmittel, zuletzt im Hochvakuum. Ausbeute: 15,8 g Äthyleniminverbindung vom Aminäquivalent 3130.

3 g dieser Substanz werden mit 0,06 g eines Gemisches aus gleichen Teilen p-Chlorbenzolsulfonsäure-methylester und Benzolsulfonsäure-methylester vermischt. Nach etwa

15 Minuten ist eine sähe, gummiartige Masse von hoher Dauerelastisität entstanden.

Beispiel 29

Ein Polymerisat aus Tetrahydrofuran, Äthylenoxyd und 4-Brom-butenoxyd-1,2 im Mol-Verhältnis 100:30:4 wird hergestellt nach dem Verfahren von W.J. Murbach und A. Adicoff, Ind.Eng. Chem. 52, 772 (1960). Das Produkt weist ein Bromäquivalent von 1910 auf. Zum Austausch der Brom-Atome gegen Aminogruppen werden 64,4 g des Mischpolymerisats, gelöst in 98 g Dimethylformamid, mit 8,4 g Phthalimidkalium 34 Stunden auf 80° erwärmt. Das Gemisch wird in 500 ml Wasser eingeführt und die ausgefallene Substanz zweimal aus Methylglykol mit Wasser umgefällt. Man nimmt abermals in viel Methylglykol auf und entfernt das anhaftende Wasser durch Abdestillieren von Methylglykol im Vakuum.

Die so erhaltene Lösung in Methylglykol (650 ml) wird mit 2,73 ml einer 80%igen wässrigen Lösung von Hydrasinhydrat 2 1/2 Stunden auf 80° erwärmt. Nach Abdestillieren von 200 ml Methylglykol im Vakuum gibt man 270 ml 2 n Essigsäure zu und erhitzt eine Stunde unter Rückfluß. Nach Absaugen vom gebildeten Phthalhydrasid gibt man zum Filtrat 630 ml Methanol und 400 ml Wasser, läßt durch eine mit einem stark basischen Ionenaustauscher (OH-Form) beschickte Säule laufen,engt im Vakuum ein und schüttelt nach Zusatz von 30 ml 30%iger Natronlauge mit Methylenchlorid aus. Nach Verjagen des Lösungs-

- 22 -

1743010

mittels erhält man 35 g Polyamin vom Aminäquivalent 2220. 8,88 g dieser Substanz werden mit 4,6 g Äthylenimino-essigsäure-methylester, 5,0 g Glykol und 10 ml Methanol 34 Stunden auf 50° erwärmt. Man nimmt das Reaktionsgemisch in 130 ml Methanol auf und fällt mit 500 ml Wasser. Die Fällung wird mit 100 ml Wasser gründlich durchgerührt und nach Zentrifugieren in Äther aufgenommen. Nach Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels erhält man 6,8 g Polyäthyleniminverbindung.

2,0 g dieser Substanz werden mit 0,13 g eines Gemisches aus 10 Teilen 2,5-Dichlor-benzolsulfonsäure-methylester und 3 Teilen Diäthylenglykol-dimethyläther vermischt. Die Vernetzung beginnt nach kurzer Zeit und führt nach ca. 20 Minuten zu einem gummielastischen Produkt.

Patentansprüche

909881/1579

ORIGINAL INSPECTED

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung kautschukartiger Elastomerer auf der Basis von Äthyleniminverbindungen durch Vernetzung, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass man als Äthyleniminverbindung eine im wesentlichen lineare Verbindung vom durchschnittlichen Mindestmolgewicht 1000, einem Mindest-Äthyleniminäquivalent von 500 und einer Höchstviskosität von 30 000 Pois/ 70°C verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass man eine Äthyleniminverbindung verwendet, die insbesondere an den Kettenenden, durch Äthyleniminoreste substituierte funktionelle Gruppen enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass man eine Äthyleniminverbindung mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1000 bis 20 000, vorzugsweise von 3000 bis 10 000, verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass man als Äthyleniminverbindung einen ⁱⁿ wesentlichen linearen Polyester, Polyäther oder Polythioäther vom durchschnittlichen Molgewicht 1000 bis 20 000 verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass man eine Äthyleniminverbindung

- 2 -
H

verwendet, die durch Acylierung von Polyestern oder Polyäthern mit Olefincarbonsäuren mit anschliessender Anlagerung von Äthylenimin erhalten worden ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Äthyleniminverbindung verwendet, die durch Umsatz von Polyestern oder Polyäthern mit mehrwertigen Isocyanaten und anschliessende Anlagerung einer Äthyleniminverbindung mit reaktionsfähigem Wasserstoff erhalten werden ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine mit basischen und/oder neutralen Füllstoffen versetzte Äthyleniminverbindung verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man eine mit Pigmenten, Weichmachern, löslichen Farbstoffen und/oder Desinfektionsmitteln versetzte Äthyleniminverbindung verwendet.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Vernetzer Sulfonsäuremethylester, insbesondere elektronegativ substituierte Arylsulfonsäuremethylester, verwendet.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.